



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-279789

(43) 公開日 平成11年(1999)10月12日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 2 5 D 5/10		C 2 5 D 5/10	
C 2 2 C 13/02		C 2 2 C 13/02	
C 2 5 D 3/56		C 2 5 D 3/56	Z
5/50		5/50	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-81273

(22) 出願日 平成10年(1998)3月27日

(71) 出願人 397027134

日鉱金属株式会社

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72) 発明者 児玉 篤志

神奈川県高座郡寒川町倉見3番地 日鉱金属株式会社倉見工場内

(72) 発明者 深町 一彦

神奈川県高座郡寒川町倉見3番地 日鉱金属株式会社倉見工場内

(74) 代理人 弁理士 村井 卓雄

(54) 【発明の名称】 錫-ビスマスはんだ合金めっき層の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 錫-ビスマスはんだ合金めっき層を形成する際に、キレート剤などを含む合金めっき浴の使用を避け、かつ品質が優れためっき層を形成する。

【解決手段】 被めっき物に、まず第1層のビスマス層をめっきし、次にこのビスマス層の上に第2層の錫層を第1層のビスマスめっきの厚みの1.5倍以上の厚みでめっきし、続いて第1および第2層のめっきをリフローする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 錫-ビスマスはんだ合金めっき層の形成方法において、下地めっきを施したまたは下地めっきを施さない被めっき物に、まず第1層のビスマス層をめっきし、次にこのビスマス層の上に第2層の錫層を第1層のビスマスめっきの厚みの1.5倍以上の厚みでめっきし、続いて第1および第2層のめっきをリフローすることを特徴とする錫-ビスマスはんだ合金めっき層の形成方法。

【請求項2】 被めっき物の温度を300℃以下としてリフローを行い、かつ前記錫めっき層が溶融を開始して5秒以内に被めっき物を急冷することを特徴とする請求項1記載の錫-ビスマスはんだ合金めっき層の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は錫-ビスマスはんだ合金めっき層の形成方法に関するものであり、より詳しく述べるならばコネクタ、リードなどの被めっき物上に形成しためっき層上に導線、回路基板などを接合するためのはんだ合金めっき層の形成方法に関するものである。

## 【0001】

【従来の技術】これまでに工業的に生産されてきた錫-鉛はんだ合金めっき材は、はんだ付け性、耐食性などが良好なために、コネクタやリード材などの電子部品の接合に広く利用されてきた。しかしながら、近年鉛の有害性が指摘されるようになり、鉛の使用を規制しようとする動きが世界的に生じている。例えば、屋外に廃棄された電子機器類が酸性雨にさらされると、機器内部に使用されているはんだ（錫-鉛合金）やはんだめっきが腐食されて鉛が溶けだし、これが原因で地下水や河川が汚染されるという問題がある。環境汚染を防止するには、鉛を含有しない物質を使用することが最善であり、従来の錫-鉛はんだ合金めっき層に代わる鉛を含有しないめっきを開発する必要がある。

【0002】鉛を含有しない、いわゆる鉛フリーめっきとしては錫-銀合金、錫-亜鉛合金、錫-インジウム合金、錫-ビスマス合金めっき層などの幾つかの合金めっきが検討されている。それらのなかでも、錫-ビスマス合金めっきは低コスト、融点が高いなどの利点があり、鉛フリーはんだめっきとして有望視されている。

【0003】錫-ビスマスはんだ合金めっき層の形成方法としては、例えば、錫-ビスマス合金めっき液を使用してめっきする方法が挙げられる。この方法では、ビスマスイオンと錫イオンの電位差が大きいのでめっきが難しく、めっき液にコストの高い錯化剤（キレート剤）を大量に添加しなければならない。さらに、ビスマスと錫の電位差のために錫-ビスマス合金アノードが使用できず、そのためにビスマスまたは錫塩をめっき浴に連続的

に補給しなければならなかった。一方、錫-ビスマスはんだ合金めっき層では、光沢のあるめっき外観を得ることが難しいという問題がある。無光沢のめっきでは、めっき表面からの粉の脱落が多く、めっき材のプレス加工の際などに問題となる。さらに、従来の錫-ビスマス合金めっきでは、加熱しあるいは長時間放置するとはんだ付け性が劣化するという問題があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題点を鑑みてなされたもので、外観が良好な錫-ビスマスはんだ合金めっき層を簡易に形成する方法を提供することを目的としたものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明者が研究を行った結果、以下に示すめっき方法を発明するに至った。すなわち本発明は、（1）錫-ビスマスはんだ合金めっき層の形成方法であって、下地めっきを施したまたは下地めっきを施さない被めっき物に、まず第1層のビスマス層をめっきし、次にこのビスマス層の上に第2層の錫層を第1層のビスマスめっきの厚みの1.5倍以上の厚みでめっきし、続いて第1及び第2層のめっきをリフローすることを特徴とする錫-ビスマスはんだ合金めっき層の形成方法、及び（2）被めっき物の温度を300℃以下としてリフローを行い、かつ錫めっき層が溶融を開始して5秒以内に被めっき物を急冷する（1）に記載の錫-ビスマスはんだ合金めっき層の形成方法である。以下本発明につき詳しく説明する。

【0006】本発明の特徴は、ビスマスと錫を重ねてめっきし、次にめっきをリフロー（加熱、溶融処理）する方法により、錫-ビスマスはんだ合金めっき層を得るところにある。この方法により得られる錫-ビスマスはんだ合金の組成は好ましくは、Bi30重量%以下、残部Snであり、より好ましくはBi5~20重量%、残部Snである。この組成のはんだの融点は200~230℃である。

【0007】被めっき物は、金属条、プレス加工したコネクタ、リードフレームなどに、銅めっきやニッケルめっきの下地めっき施したもの、あるいは下地めっきを施さないものである。本発明での第1層のビスマスめっきはメタスルホン浴などの公知のめっき液であって、アルデヒドなどの光沢剤を含有しないめっき液を使用して、被めっき物の上にめっき層を形成することができる。めっき層は後の工程においてリフローされるが、光沢剤を使用するとリフロー後のめっき外観が悪くなるからである。ビスマスめっきの厚みについての制限はないが、めっき外観、コスト等を考慮すると、2μm以下が好ましい。次に、ビスマスめっき層の上に第2層の錫めっき層を形成する。錫めっき液は硫酸浴、メタスルホン浴などの公知のめっき液のなかで、アルデヒドなどの光沢剤を含有しないメタスルホン液が使用することが好ましい。

【0008】第1層と第2層の関係については、第1層がビスマスで第2層が錫でなければならない。この理由は、第2層をビスマスにすると、リフロー後めっき表層においてビスマス濃度が高くなり、結果として錫-ビスマス合金のはんだ付け性が悪くなるからである。これに対し、第2層をはんだ付け性の良い錫めっきにすると、リフロー後のめっき表層において錫濃度が高くなるので錫-ビスマス合金のはんだ付け性は良好になる。本発明での錫めっきの厚みは、ビスマスめっき厚みの1.5倍にする必要がある。これは、錫めっきの厚みがビスマスめっきの1.5倍以下では、めっき皮膜Iのビスマス濃度が高くなり、錫-ビスマス合金のはんだ付け性が悪くなるからである。リフロー後のめっき層の厚みは0.8～1.5 $\mu$ mであることが好ましい。

【0009】リフローは、めっき材を大気または還元雰囲気中にて加熱してめっき皮膜を溶融させ、次にめっき材を急冷して行う。リフローと急冷により均一組成の錫-ビスマス合金が生成される。急冷は加熱炉から取り出されためっき材のめっき面もしくは反対面に空気、水などを吹きつける、水中に浸漬するなどの手段により自然冷却より速い冷却速度を実現することにより行う。リフローは、めっき材を連続的に加熱炉内に入れて行う方法が一般的であるが、このときの被めっき物の温度と、錫めっき皮膜の溶融開始から急冷するまでの時間とを適正な範囲に設定することにより、外観良好で平滑な光沢めっき層を得ることができる。また、リフローの温度管理はあらかじめ加熱炉の温度を設定し、次に炉中の被めっき物の温度を熱電対を使用して測定し、このデータをもとに、加熱炉の温度を最適な値に設定する。またリフローのための加熱方法は例えば熱風循環炉中に条などの被めっき物を連続的に入れて行なう。このような温度管理及び加熱方法にリフロープロセスを制御することを前提とすると、被めっき物の温度が300℃を越える場合にはめっきが外観が光沢にならず白く曇ったり、あるいは\*

ビスマスめっきの液組成とめっき条件

\* クレーター状のめっき濡れ不良(はじき)が発生する。同様に、第2層の比較的低融点で最初に溶融される錫めっきが溶融を開始してから急冷するまで時間が5秒を越える場合は、めっきはじきが発生する。このようにリフロー後のめっきにはじきが発生したものは、はんだ付け性が著しく悪い。したがって、リフローする際の被めっき物の温度は300℃以下でしかも錫めっき皮膜が溶融を開始してから急冷を行うまでの時間を5秒以内にすることが好ましい。

10 【0010】

【作用】本発明方法では、①第1層及び第2層のめっき厚みを変えることにより、任意の合金皮膜組成を安定して得ることができる；②第1層及び第2層はそれぞれ純ビスマス及び純錫の電気めっきであり、合金めっきに比較するとめっきが容易である；③アノードとしてビスマスアノードまたは錫アノードが使用できるので、めっき中にこれらの金属塩を浴に補給する必要がない；④めっき液のコストは従来のはんだ合金電気めっき液に比較すると安く、液の調整や管理も簡単であるなどが挙げられる。

20 【0011】

【実施例】次に本発明の効果を実施例に基づいて具体的に説明する。厚み0.2mmのりん青銅(JIS C5191)の板を脱脂、酸洗した後に、厚み0.5 $\mu$ mの銅下地めっきを施し、続いて表1及び表2に示すめっき液とめっき条件で、ビスマス(第1層)及び錫めっき(第2層)を行った。めっきを行うにあたり、第1層と第2層のめっき時間をかえてめっき厚みの異なる試料を作製した。さらに、リフローする際の被めっき物温度と加熱時間(リフロー時間)を変えた試料も作製した。評価に使用した錫-ビスマスのはんだ合金めっき層製造条件を表3に示す。

【0012】

【表1】

	ビスマスめっき
めっき液組成	メタンスルホン酸 : 100g/L 酸化ビスマス : 40g/L 界面活性剤(A) : 3g/L 界面活性剤(B) : 3g/L
めっき液温度	25℃
電流密度	5A/dm <sup>2</sup>

【0013】

【表2】

## 鉛めっきの液組成とめっき条件

	鉛めっき
めっき液組成	メタスルホン酸：100g/L メタスルホン酸鉛：200g/L 界面活性剤：2g/L
めっき液温度	40℃
電流密度	10A/dm <sup>2</sup>

\* はんだ付け性の評価を行った。外観評価は目視で行い、はんだ付け性評価は、ロジンエタノールフラックスを使用してメニスコグラフ法で行った。耐熱剥離性は、めっき材を大気中105℃で168時間加熱し、試料を90度曲げた後再び水平に戻し、曲げた箇所を観察して剥離の有無を確認した。評価結果を表3に示す。

【0015】

【表3】

【0014】めっき試料の評価としては、めっき外観と\*

鉛(Sn)-ビスマス(Bi)合金めっきの製造条件と評価結果

	No	第1層 めっき	第2層 めっき	被 め 温 度 き 物	リ 時 フ 間 ロ ー	め っ き 外 観	加熱と はんだ 付け性		耐 熱 剥 離 性
							前	後	
実 施 例	1	Bi0.1 μm	Sn1.1 μm	260℃	3秒	◎	◎	○	○
	2	Bi0.4 μm	Sn0.8 μm	260℃	3秒	◎	◎	○	○
比 較 例	3	Sn1.1 μm	Bi0.1 μm	260℃	3秒	×	○	×	×
	4	Bi0.5 μm	Sn0.7 μm	260℃	3秒	×	◎	○	×
	5	Bi0.1 μm	Sn1.1 μm	320℃	3秒	×	○	×	×
	6	Bi0.1 μm	Sn1.1 μm	260℃	6秒	×	○	×	×

## 備考

めっき外観：◎-光沢外観，○：半光沢，×：無光沢またははじき発生

リフロー時間：鉛めっきの溶融開始から急冷までの時間（秒）

加熱とはんだ付け性：◎：濡れ時間1～2秒，○：濡れ時間，×：はんだ塗れない。加熱：大気中にて155℃、16時間加熱を行い、その前後ではんだ付け性を◎，○，×で評価した。

耐熱剥離性：◎-剥離なし，○：一部剥離，×：完全に剥離

【0016】表3のリフロー時間の起算時点である鉛めっき層の溶融は目視により測定した。また、光沢は鏡面状のものを光沢、すりガラス状のものを半光沢、これ以外を無光沢と判定した。表3の実施例1、2は本発明の内容に従って製造しためっき試料を評価した結果であり、いずれもめっき外観は良くはんだ付け性も良好であった。比較例3は第1層を鉛(Sn)めっき、第2層をビスマス(Bi)めっきと本発明の逆のめっき構造にしたものであるが、この場合にはめっき外観とはんだ付け性が悪くなった。比較例4は鉛のめっき厚みをビスマス

の1.5倍未満に設定したものが、この場合にははんだ付け性が悪くなった。比較例5は被めっき物温度が300℃をこえる場合であり、めっき外観とはんだ付け性が悪い。比較例6は鉛めっき溶融開始から急冷までの時間が5秒をこえる場合であり、めっき外観とはんだ付け性が悪い。耐熱剥離性は、実施例1、2ではめっき皮膜は剥離しなかったが、比較例3～6ではすべて剥離した。

【0017】

【発明の効果】以上記述したように、本発明のめっき方法によれば、外観とはんだ付け性が良好な鉛-ビスマス

(5)

特開平11-279789

8

7

はんだ合金めっき層を簡易に得ることができる。

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-279789

(43)Date of publication of application : 12.10.1999

---

(51)Int.Cl.

C25D 5/10

C22C 13/02

C25D 3/56

C25D 5/50

---

(21)Application number : 10-081273

(71)Applicant : NIPPON MINING & METALS CO LTD

(22)Date of filing : 27.03.1998

(72)Inventor : KODAMA ATSUSHI  
FUKAMACHI KAZUHIKO

---

## (54) FORMATION OF TIN-BISMUS SOLDER ALLOY PLATED LAYER

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To easily obtain the tin-bismus solder alloy plated layer excellent in appearance and soldering property with the use of a plating liquid without adding a chelate agent by plating a bismus layer on an object to be plated, in which an undercoating is done or not, plating a tin layer thereon in a thickness of a specified value or more and reflowing platings of these layers.

**SOLUTION:** To an object to be plated, in which an undercoating is done or not, at the beginning, a first layer of a bismus layer is plated, next a second layer of a tin layer on the bismus layer is plated in a thickness of 1.5 times or more of the first layer bismus plating, successively, the platings of the first/ second layer platings are subjected to reflowing. Reflowing is conducted so that plated materials are heated in the atmosphere or a reduction atmosphere to melt plated films and then the plated materials are rapidly cooled. A tin- bismus alloy of an uniform composition is produced by reflowing and rapid cooling. It is preferable that a temp. of the object to be plated in reflowing is  $\leq 300^{\circ}$  C and rapid cooling is done within 5 sec after a tin plated film starts to melt.